

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-151461

(43) 公開日 平成8年(1996)6月11日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J	5/24	CFB		
	5/04	CFB		
	7/00	CFB Z		
// C 0 8 L	61:04			

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平6-294582

(22) 出願日 平成6年(1994)11月29日

(71) 出願人 000005407

本州製紙株式会社

東京都渋谷区東一丁目26番20号

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社

東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 横山 英邦

東京都江戸川区東篠崎2-3-2 本州製

紙株式会社開発研究所内

(72) 発明者 豊島 節夫

東京都江戸川区東篠崎2-3-2 本州製

紙株式会社開発研究所内

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔性炭素質成形板用プリプレグシート

(57) 【要約】

【目的】 表面平滑性に優れた多孔性炭素質成形板を得る。

【構成】 炭素繊維と固形フェノール樹脂を主成分に、エポキシ樹脂を副成分としてそれを水性媒体中に分散したスラリーを抄紙したプリプレグシート。当該シートは圧縮成形されたのち、焼成して多孔性炭素質成形板とされる。

【効果】 有機繊維をさらに併用して得たプリプレグシートから得られた炭素質成形板は、表面平滑性のみならず燃料電池電極板に要求される多孔性も有していた。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素繊維 (A) と固形フェノール樹脂 (B) とを主成分とし抄紙して得られるシートであって、圧縮成形、焼成に供して多孔性炭素質成形板とする多孔性炭素質成形板用プリプレグシートにおいて、樹脂 (B) に副成分としてエポキシ樹脂 (C) を併用したことを特徴とする多孔性炭素質成形板用プリプレグシート。

【請求項2】 エポキシ樹脂 (C) にさらに有機繊維 (D) を併用する請求項1記載のプリプレグシート。

【請求項3】 炭素繊維 (A) が、ピッチ系炭素繊維である請求項1記載のプリプレグシート。

【請求項4】 固形フェノール樹脂 (B) が、重量平均分子量500~10万の範囲のものである請求項1記載のプリプレグシート。

【請求項5】 有機繊維 (D) が、フィブリル化していない有機繊維である請求項2記載のプリプレグシート。

【請求項6】 固形フェノール樹脂 (B) 重量に対するエポキシ樹脂 (C) 重量が、5~50重量%の範囲である請求項1記載のプリプレグシート。

【請求項7】 炭素繊維 (A) に対する有機繊維 (D) の割合が、5重量%から50重量%の範囲である請求項2記載のプリプレグシート。

【請求項8】 炭素繊維 (A) と固形フェノール樹脂 (B) とを主成分とし抄紙して得られるシートであって、圧縮成形、焼成に供して多孔性炭素質成形板とする多孔性炭素質成形板用プリプレグシートにおいて、樹脂 (B) に副成分としてエポキシ樹脂 (C) を併用したことを特徴とする磷酸型燃料電池電極板用プリプレグシート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、圧縮成形、焼成して用いる多孔性炭素質成形板を得るのに好適な炭素繊維と固形フェノール樹脂を主成分として抄紙したプリプレグシートに関する。

【0002】

【従来の技術】 多孔性炭素質成形板は種々の方法で製造されている。例えば、炭素繊維のペーパー、フェルト、クロス等の炭素繊維集合体に熱硬化性樹脂を含ま、乾燥させ樹脂を半硬化状態 (Bステージ化) のプリプレグと成し、該プリプレグを圧縮成形等によって成形し、不活性雰囲気下で焼成することで得られる。このように最終工程で焼成するため、炭化によって残る収率 (残炭率) が高いのが望ましく、一般的にはフェノール樹脂を用いたプリプレグシートが用いられる。

【0003】 特に均質な薄板を製造する際、炭素繊維を連続した長繊維の形態で用いると、繊維を均質に分散させるのが難しく、繊維密度の不連続な部位が発生し方向性の無い均一な薄板を成形するのが非常に困難であり、

通常は炭素繊維の短繊維集合体、即ちペーパー、不織布、或いはニードルパンチしたフェルト等が用いられる。

【0004】 ところが、均質な薄板を製造する際に用いられる炭素繊維の短繊維集合体、即ちペーパー、不織布、或いはニードルパンチしたフェルト等は、その目的から単位面積当たりの重量が小さく、且つその力学強度も弱いため、プリプレグ化工程における樹脂比率やBステージ化の制御が難しく、品質や歩留まりのトラブルが生じ易い。

【0005】 この問題を解決するひとつの手段としてフェノール樹脂をバインダーとする湿式抄紙法による炭素繊維ペーパーが考えられる。この方法によれば炭素繊維ペーパー中にあらかじめ所定量のフェノール樹脂をバインダーとして含ませることが可能であり、プリプレグ工程が不要となる。

【0006】 しかしながらフェノール樹脂はほとんどの場合、フリーフェノールが含まれ湿式抄紙における排水処理に問題があり、現実的には実機レベルでの抄紙はほとんど不可能にちかい。

【0007】 これに対し、固形フェノール樹脂は、フリーフェノールを含まないものが可能で、抄紙工程での排水処理の問題もなく実機レベルでの抄紙が可能である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、固形フェノール樹脂は、熱溶解時の粘度が高いために、熱成形工程に於いては均質な成形板を作るのが非常に困難で、樹脂の分散性に劣り、表面平滑性の悪い板ができやすいという欠点があった。

【0009】

【課題を解決する為の手段】 本発明者らは、これらの課題を解決すべく鋭意研究した結果、炭素繊維と固形フェノール樹脂の主成分以外に第3成分を添加して抄紙したプリプレグシートが、多孔性炭素質成形体の製造における上記欠点を解決できる事を見だし、本発明を完成するに至った。

【0010】 即ち本発明は、炭素繊維 (A) と固形フェノール樹脂 (B) とを主成分とし抄紙して得られるシートであって、圧縮成形、焼成に供して多孔性炭素質成形板とする多孔性炭素質成形板用プリプレグシートにおいて、樹脂 (B) に副成分としてエポキシ樹脂 (C) を併用したことを特徴とする多孔性炭素質成形板用プリプレグシート及びそのプリプレグシートを圧縮成形、焼成した多孔性炭素質成形板を提供するものである。

【0011】 本発明で用いられる炭素繊維 (A) は、特に限定されるものではないが、例えばPAN系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、あるいは各種有機繊維を出発原料とする炭素繊維、またはこれらを黒鉛化した黒鉛繊維のいずれも使用出来る。これらの繊維 (A) は、目的に応じて単独、あるいは組み合わせて使われる。

3.

【0012】繊維(A)の繊維径は、特に限定されないが、その強度および取扱性から、5~25 μ mの範囲にあるものが望ましい。アスペクト比(繊維長/繊維径)は、例えば抄紙されるシートの強度およびその抄紙工程における分散性を考慮すると50以上、好ましくは50~10000の範囲が良い。

【0013】本発明で用いられる固形フェノール樹脂(B)としては、常温で固形である公知慣用のものがいずれも使用出来、特に限定されるものではない。熱溶融又は熱硬化タイプのものとしては、例えばレゾール樹脂、ノボラック樹脂等がある。前者は、一般的に樹脂単独で熱硬化しうる自硬化型であり、後者は、それ自体では硬化性を有さないもので、一般的に硬化剤が併用される。樹脂(B)としては、重量平均分子量500~10万のものが残炭率の観点からすると好ましい。

【0014】勿論、自硬化型のものの場合でも、必要に応じて硬化剤、あるいは硬化助剤を添加して硬化条件を緩和することはよく行われる。硬化剤としては、例えばヘキサメチレンテトラミンやポリアミド樹脂等が使用できる。

【0015】本発明で用いられるエポキシ樹脂(C)は、例えば前記樹脂(B)に可塑性を付与するために添加される。本発明において、前記基本成分に添加することが出来るエポキシ樹脂としては、例えばビスフェノールA系エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂やその他のグリシジルエーテル系エポキシ樹脂及びその変成物が挙げられる。中でも樹脂(C)としては、融点60℃以上200℃以下好ましくは80℃以上150℃以下のものが好ましい。

【0016】樹脂(C)の使用量は、特に限定されないが、例えば樹脂(B)使用量に対して5重量%から50重量%となる様に用いることが望ましい。この範囲における添加に対しては、可塑性効果もレベルアップすることなく、後述する焼成されて得られる成形板の強度も良好である。

【0017】固形フェノール樹脂(B)とエポキシ樹脂(C)との合計使用量は、炭素繊維(A)と固形フェノール樹脂(B)との合計に対して、通常5重量%~90重量%の範囲であり、好ましくは30重量%~70重量%の範囲が良い。これらの範囲内であれば、プリプレグシート自体の強度も充分であり、成形するのも容易である。またこの範囲であれば、このプリプレグシートから最終的に得られる多孔性炭素質成形板としての力学強度も良好となる。

【0018】本発明の多孔性炭素質成形板用プリプレグシートを得るに当たっては、焼成後の炭素質成形板のガス透過度を充分な値となる様にするために、さらに有機繊維(D)をも併用することが出来る。

【0019】繊維(D)としては、公知慣用のものがいずれも使用出来、特に限定されるものではないが、例え

4

ばレーヨン、ポリエステル繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエチレン繊維、アラミド繊維などが使用出来る。繊維(D)としては、フィブリル化していない非開繊の有機繊維が好ましい。フィブリル化している有機繊維、例えば木材パルプ繊維は、それを用いて最終的に得られたプリプレグシートを成形焼成すると、炭化後に皮膜構造を形成し、ガス透気度が低下する傾向がある。

【0020】繊維(D)は、炭素繊維(A)と固形フェノール樹脂(B)合計重量の100重量部に対して、通常10~60重量部、中でも後工程での成形圧の観点から10~40重量部とするのが好ましい。

【0021】これら繊維(A)、(D)には、必要に応じて熱特性、力学特性をより向上させるために、例えばセラミック繊維、炭化珪素繊維、窒化珪素繊維などの各種無機繊維や、黒鉛粉末などのフィラーも添加する事も可能である。

【0022】本発明のプリプレグシートは、上記繊維(A)、樹脂(B)、樹脂(C)及び必要に応じて繊維(D)を用いて抄紙することにより容易に製造することが出来る。抄紙方法としては、乾式法及び湿式法のいずれも採用するが、湿式法が均一性の点で好ましい。

【0023】この湿式抄紙法としては、例えば繊維(A)、樹脂(B)、樹脂(C)及び必要に応じて繊維(D)、各種フィラーを、必要に応じて分散助剤が加えられた水性媒体中に加え、均一となる様に分散し、スラリーにしてから、傾斜型網で漉いて、水性媒体のみを除去して湿式不織紙ウェブを得、それを乾燥することにより、プリプレグシートとする方法が採用出来る。

【0024】また、例えば繊維(A)及び必要に応じて繊維(D)を、必要に応じて分散助剤が加えられた水性媒体中に加え、均一となる様に分散し、スラリーにしてから、傾斜型網で漉いて、水性媒体のみを除去して湿式不織紙ウェブを得、それに樹脂(B)と樹脂(C)とを必須成分として含む組成物を熱時含浸してから乾燥する方法も採用出来る。

【0025】分散助剤としては、公知慣用の保護コロイド、界面活性剤等が使用できるが、例えばポリエチレンオキサイド、ポリオキシアルキレンモノフェノールエーテル、アルキルベンゼンスルホン酸金属塩、ポリビニルアルコール、自己乳化性アクリル樹脂や自己乳化性エポキシ樹脂等を使用することが出来る。

【0026】また、樹脂粉末には、抄紙時の歩留まりを向上させるために各種高分子定着剤を使用することが望ましい。これら定着剤としては、例えばポリアクリルアミド樹脂、硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム等が挙げられる。

【0027】乾燥したプリプレグシートを得るに当たっては、例えば熱風乾燥、遠赤外線照射、マイクロ波照射等の方法が採用できる。シート自体の粘性だけでなく、高度に乾燥を行うと、

5

後述の圧縮成形に所望の形状に賦型するのが難しくなる。緻密な炭素質成形板を得るに当たっては、この乾燥条件を吟味して行う。

【0028】本発明のプリプレグシートは、如何なる厚みのものでも良いが、例えば0.2~1.2mmのものである。1m²当たりの重量は、通常75~300gである。

【0029】この様にして得られたシートは、圧縮成形して賦型してから焼成することにより、例えば多孔性炭素質成形板とすることが出来る。この圧縮成形では、公知慣用の金型を用いて、必要に応じて熱も同時に加えて成形が行われる。勿論、金型内を真空中に脱気して成形する真空圧縮成形法も採用出来る。

【0030】いずれの方法に於いてもシートを一枚あるいは複数枚積層して成形するが、この際、目的に応じて異種のシートをそれと積層して成形することも可能である。

【0031】次いで、前記成形で得られた成形板は、焼成することにより、炭素質でかつ多孔性の成形板とすることが出来る。焼成の条件は、特に制限されるものではないが、例えば窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気中、又は真空中で1000~3000℃の温度で焼成する事により炭素質の成形板を得ることができる。目的によっては更に2000~3000℃の温度で焼成する事により黒鉛化することも可能である。

【0032】このようにして得られた多孔性炭素質成形板は、公知慣用の種々の用途に採用出来る。具体的には、例えば各種電極材料、セパレーター、断熱材等の用途が挙げられる。

【0033】フィブリル化していない有機繊維を用い、固形フェノール樹脂重量に対するエポキシ樹脂重量が、5~50重量%の範囲であり、かつ炭素繊維に対する前記有機繊維の割合が、5重量%から50重量%の範囲である本発明のシートを用いて得た炭素質成形板は、その特性が電極板に要求される、表面平滑性、強度、ガス透気度等を満足し、電極板用として非常に有用な素材となる。特に磷酸型燃料電池電極板としての仕様値と良く一致する。

【0034】これら上記した要求性能は、電極板固有の

6

もので、単に成形して得られた成形板からは直接予想することが出来ないものであることは、多言を要さないことである。

【0035】

【実施例】次に本発明を実施例により詳細に説明する。以下、特に断りのない限り、「部」及び「%」は、いずれも重量基準とする。

【0036】【実施例1】アスペクト比460のピッチ系炭素繊維〔(株)ドナック製ドナカーボ、繊維径13.5μm〕と、ポリブチレンテレフタレート(PBT)繊維〔1d×3mm〕とを比率4/6(重量比)で、合計繊維濃度0.2%にて水に分散し、そこに自硬化型フェノール樹脂(重量平均分子量12000)と、ビスフェノールAジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂(融点100℃、エポキシ当量950)を添加してスラリーを調製した。

【0037】各成分の含有量をフェノール樹脂粉末20部、エポキシ樹脂粉末1部、炭素繊維200部、PBT繊維10部としてシートの抄造を行った。この時のフェノール樹脂に対するエポキシ樹脂添加量は5重量%、炭素繊維に対する有機繊維含有量は5重量%であった。

【0038】樹脂粉末の歩留まりを向上するために、上記スラリーに、カチオン性ポリアクリルアミドを対繊維合計0.3%添加して、樹脂成分の繊維基材への定着向上を図った。このスラリーを傾斜型金網不織布製造装置にて、抄紙して、湿潤した湿式ウェブを得た。

【0039】このウェブを、140℃の熱風で4分間乾燥させ、非粘着性の175g/m²のプリプレグシートを得た。

【0040】本シートを2枚重ねて圧縮成形(170℃、圧力7kg/cm²、20分間)し、更に真空中で2000℃で焼成し、黒鉛板を得た。得られた黒鉛板の物性値を表1に示した。

【0041】【比較例1】エポキシ樹脂粉末1部を用いない以外は、実施例1と同様な条件で抄紙を行ってプリプレグシートを得、次いで同様な条件で焼成を行って黒鉛板を得た。得られた黒鉛板の物性値を表1に示した。

【0042】

【表1】

表1

	実施例1	比較例1
坪量 (g/m ²)	170	168
密度 (g/cm ³)	0.28	0.27
厚み (mm)	0.42	0.42
かさ密度 (g/cm ³)	0.42	0.42
曲げ強度 (kgf/mm ²)	1.5	1.4
黒鉛板の表面状態 (目視)	○	×
磷酸型燃料電池電極板としてのガス透気度	○	○

【0043】これらの評価項目の実際の測定条件は次の通りである。

坪量：JIS P8124に準拠して測定した。

密度：JIS P8118に準拠して測定した。

厚み：マイクロメーターを使用して測定。

かさ密度：JIS R7212に準拠して測定した。

曲げ強度：同上。

表面状態 (表面平滑性)：目視にて判定した。

ガス透気 (過) 度：改良ガーレー法により測定した。

【0044】実施例1と比較例1との対比からわかる通り、実施例1のプリプレグは、エポキシ樹脂を併用しているため、その可塑化効果により、熱成形時において樹脂成分の分散性・流動性が良好であり、均質な成形板が得られている。従って、それを焼成した黒鉛板も表面

平滑性に優れたものとなっていることがわかる。

【0045】[実施例2～3] 表2に記載の通りのスラリーを各々上記したのに従って調製し、それを用いる以外は、実施例1と同様な条件で抄紙を行ってプリプレグシートを得、次いで同様な条件で焼成を行って黒鉛板を得た。得られた黒鉛板の物性値を表2に示した。

【0046】尚、フェノール樹脂、エポキシ樹脂及び炭素繊維は実施例1で用いたのと同じのものを用い、一方、レーヨン繊維としては、大和紡績 (株) 製ダイワボウレーヨン (1d×3mm) を用い、木材パルプ繊維としては、晒しパルプ (広葉樹クラフトパルプ、フリーネス600cc) を用いた。

【0047】

【表2】

表2

		単位	実施例2	実施例3
樹脂粉末	(B) フェノール樹脂	部	85	
	(C) エポキシ樹脂	部	20	
	(C)/(B)×100	%	24	
繊維基材	(A) 炭素繊維	部	60	
	(D) 有機繊維 種類 含有量	部	レーヨン繊維 10	木材パルプ 10
	(D)/(A)×100	%	17	
シート物性	坪量	g/m ²	175	176
	密度	g/cm ³	0.34	0.34
黒鉛板の物性	厚み	mm	0.40	0.40
	かさ密度	g/cm ³	0.51	0.51
	曲げ強度	kgf/mm ²	2.0	2.0
	表面状態 (目視)		○	○
	磷酸型燃料電池電極板としてのガス透気度		○	×

【0048】実施例3の黒鉛板は、ガス透気性を有してしたが、磷酸型燃料電池電極板用としては、不十分なものであった。

【0049】[実施例4~5] 表3に記載の通りのスラリーを各々上記したのに従って調製し、それを用いる以外は、実施例1と同様な条件で抄紙を行ってプリプレグシートを得、次いで同様な条件で焼成を行って黒鉛板を得た。得られた黒鉛板の物性値を表3に示した。

【0050】尚、フェノール樹脂、エポキシ樹脂及び炭素繊維は実施例1で用いたのと同じのものを用い、レーヨン繊維は実施例2で用いたのと同じのものを用い、一方、ポリプロピレン (PP) 繊維としては、1d×3mmのものを用いた。

【0051】

【表3】

表3

		単位	実施例4	実施例5
樹脂粉末	(B) フェノール樹脂	部	85	100
	(C) エポキシ樹脂	部	42	20
	(C)/(B)×100	%	49	20
繊維基材	(A) 炭素繊維	部	60	15
	(D) 有機繊維 種類 含有量	部	PP繊維 30	レーヨン繊維 3
	(D)/(A)×100	%	50	20
シート物性	坪量	g/m ²	160	174
	密度	g/cm ³	0.35	0.40
黒鉛板の物性	厚み	mm	0.39	0.40
	かさ密度	g/cm ³	0.52	0.60
	曲げ強度	kgf/mm ²	1.9	1.3
	表面状態 (目視)		○	○
	磷酸型燃料電池電極板としてのガス透気度		○	○

【0052】

【発明の効果】本発明では、多孔性炭素質成形板用プリプレグシートを得るに当たって、従来の樹脂成分である

フェノール樹脂にエポキシ樹脂を併用しているのに、最終的に優れた表面平滑性の多孔性炭素質成形板が得られるという格別顕著な効果を奏する。

フロントページの続き

(72)発明者 峯 孝之

奈良県奈良市南登美丘29-15